

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP408213386A

PAT-NO: JP408213386A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08213386 A

TITLE: MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUBN-DATE: August 20, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUDO, HIROSHI

SATO, YUKIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJITSU LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07020086

APPL-DATE: February 8, 1995

INT-CL (IPC): H01L021/316;H01L021/283 ;H01L021/285 ;H01L021/31  
;H01L021/768

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a stable SiOF film wherein fluorine is not released from the inside of the film at the time of heat treatment.

CONSTITUTION: By applying a chemical vapor deposition method, mixed gas of vaporized TEOS, C<SB>2</SB>F<SB>6</SB> gas and O<SB>2</SB> gas is sprayed on a wafer 15 on a plate 4 in a reaction chamber 1 through a shower head 5, and a silicon oxide film containing fluorine is formed. After that, the silicon oxide film containing fluorine on the wafer 15 is exposed to a plasma atmosphere wherein at least one or more kinds of gas out of O<SB>2</SB>, N<SB>2</SB>, N<SB>2</SB>O, O<SB>3</SB>, NO<SB>2</SB>, CO, CO<SB>2</SB> is used.

Thereby, release of fluorine in a heat treatment.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213386

(43) 公開日 平成8年(1996) 8月20日

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup>          | 識別記号   | 序内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|--------|--------|----------------|--------|
| H 0 1 L                             | 21/316 | X      |                |        |
|                                     | 21/283 | C      |                |        |
|                                     | 21/285 | C      |                |        |
|                                     | 21/31  | C      |                |        |
|                                     |        |        | H 0 1 L 21/ 90 | K      |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く |        |        |                |        |

(21) 出願番号 特願平7-20086

(22) 出願日 平成7年(1995) 2月8日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

(72) 発明者 工藤 寛

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72) 発明者 佐藤 幸博

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柏谷 昭司 (外1名)

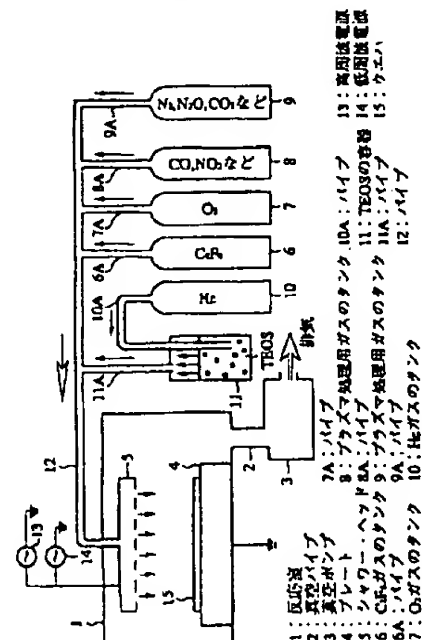
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 半導体装置の製造方法に関し、熱処理を加えても、フッ素が膜中から放出されない安定したSiOF膜を得られるようにする。

【構成】 化学気相堆積法を適用することに依り、反応室1内のプレート4上に在るウエハ15に気化されたTEOS及びC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガス及びO<sub>2</sub>ガスの混合物ガスをシャワー・ヘッド5を介して噴射し、フッ素含有シリコン酸化膜の成膜を行い、その後、ウエハ15上の前記フッ素含有シリコン酸化膜をO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>のうち少なくとも一種類以上のガスを用いたプラズマ雰囲気に曝すことで、熱処理工程に於けるフッ素の放出を抑制する。

プラズマ成膜装置の要部説明図



(2)

特開平8-213386

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】化学気相堆積法を適用することによって基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を成膜する工程と、その後、該フッ素含有シリコン酸化膜を $O_2$ 、 $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $O_3$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ のうち少なくとも一種類以上のガスをを用いたプラズマ雰囲気中に曝す工程とが含まれてなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】フッ素含有シリコン酸化膜上に金属からなる電極・配線を形成する工程が含まれてなることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は誘電率が低い絶縁膜を介在した多層配線をもつ半導体装置を製造するのに好適な方法に関する。

【0002】現在、半導体装置の高集積化、或いは、高速化を実現する為、多層配線に於ける絶縁膜の再検討が活発に行われている。例えば、 $SiO_2$ は、半導体装置に於いて、従来から多用されてきた絶縁材料であるが、誘電率が4.1と高い為、配線間の寄生容量が大きくなってしまう、これが原因となって、信号伝搬遅延が増大する。

【0003】この信号伝搬遅延は半導体装置の動作速度を低下させる大きな要因であって、今後、半導体装置の微細化が進展し、配線間の距離が短くなると、寄生容量は更に大きくなって信号伝搬遅延時間は長くなる筈であるから、この点を改善する必要がある、本発明は、この問題を解消するのに寄与することができる。

## 【0004】

【従来の技術】半導体装置に於ける絶縁材料として、誘電率が小さいものを用いることで、配線間の寄生容量を小さくし、信号伝搬遅延時間を短くすることができる。

【0005】近年、プラズマ化学気相堆積(plasma chemical vapour deposition: p-CVD)法を用いて $SiO_2$ 膜を成膜する際、その過程で、ソース・ガス中にフッ素原子を含むガスを添加することに依って、フッ素を含有する $SiO_2$ (以下、 $SiOF$ とする)膜を形成できる旨の報告がなされている(要すれば、「Extended Abstracts of the 1993 International Conference on Solid State Devices and Materials, Makuhari, 1993, pp158-160.」、「Extended Abstracts of the 1993 International Conference on Solid State Devices and Materials, Makuhari, 1993, pp161-163.」、「Extended Abstracts of the 1993 International Conf

erence on Solid State Devices and Materials, Makuhari, 1993, pp510-512.」などを参照)。

【0006】 $SiOF$ 膜は、誘電率が3.6であって、 $SiO_2$ と比較して低いことから、半導体装置を高速動作化する為に有利であり、次世代の半導体装置に於ける層間絶縁膜として注目を集めている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 $SiOF$ 膜を層間絶縁膜として使用する場合、その成膜に続いて、例えばAlのスパッタリングや配線アニールなど、400〔℃〕以上の熱処理を加える工程が必須である。

【0008】その際、 $SiOF$ 膜中からフッ素が抜け出してしまい、そのフッ素がトランジスタの特性を劣化させたり、或いは、Al配線を腐食させるなどの問題を起こすことになる。

【0009】本発明は、熱処理を加えても、フッ素が膜中から放出されない安定した $SiOF$ 膜を得られるようにする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明では、CVD法、例えばp-CVD法を適用することによって、基板上に $SiOF$ 膜を形成してから、その基板を $O_2$ 、 $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $O_3$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ のうち、少なくとも一種類以上のガスをを用いたプラズマ雰囲気中に曝すことが基本になっている。

## 【0011】

【作用】前記手段を採ることに依り、 $SiOF$ 膜の成膜後、熱処理を加えても、膜中からフッ素が放出されることはなくなり、安定な膜が維持される。

【0012】フッ素の放出が抑止される理由、また、プラズマ雰囲気を生成させる為のガスとして、何故、前掲のものが良いのか、などについては、未だ、確たるところは判っていない。然しながら、実験的に確認することは容易である。

## 【0013】

【実施例】図1は本発明を実施して改良された $SiOF$ 膜を成長させるのに用いたプラズマ成膜装置の要部説明図である。

【0014】図に於いて、1は反応室、2は真空パイプ、3は真空ポンプ、4はプレート、5はシャワー・ヘッド、6はフッ素源である例えば $C_2F_6$ ガスのタンク、6Aはパイプ、7は $O_2$ ガスのタンク、7Aはパイプ、8は成膜後のプラズマ処理用ガスのタンク、8Aはパイプ、9は成膜後のプラズマ処理用ガスのタンク、9Aはパイプ、10はHeガスのタンク、10Aはパイプ、11はテトラエトキシシラン(TEOS)の容器、11Aはパイプ、12はパイプ、13は高周波電源、14は低周波電源、15はウエハをそれぞれ示している。

【0015】図示の成膜装置を用い、 $SiOF$ 膜の成

(3)

特開平8-213386

3

4

膜、及び、プラズマ処理を行う場合について説明する。

【0016】反応室1内のプレート4上には、成膜対象であるウエハ15が載置され、その後、反応室1は密閉され、真空パイプ2を介して真空ポンプ3に依って0.01 [Torr] 程度に排気される。

【0017】ウエハ15が載置されたプレート4はランプ(図示せず)に依って加熱されている。

【0018】シャワー・ヘッド5は、ウエハ15に対して原料ガスを噴射できるように配置され、プラズマを発生させる為のエネルギー源である高周波電源13及び低周波電源14に接続されている。尚、高周波と低周波を併用すれば、成膜される膜が緻密化できるとされている。

【0019】フッ素源であるC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガスはタンク6からパイプ6A及び12を介してシャワー・ヘッド5に供給される。

【0020】O<sub>2</sub>ガスはタンク7からパイプ7A及び12を介してシャワー・ヘッド5に供給される。

【0021】Heガスはタンク10からパイプ10Aを介して容器11に供給され、収容されている液状のTEOSをバブリングして気化させ、その気化したTEOSをパイプ11A及び12を介してシャワー・ヘッド5に搬送する役割を果たす。従って、容器11はバブラとし\*

低周波(350 [kHz]) : 0.5 [W/cm<sup>2</sup>]

高周波(13.56 [MHz]) : 0.4 [W/cm<sup>2</sup>]

ガス流量 He : 500 [sccm] (TEOS気化用)

O<sub>2</sub> : 700 [sccm]

C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> : 300 [sccm]

圧力 : 5.0 [Torr]

プレート温度 : 400 [°C]

【0028】前記プラズマ成膜装置内に於いて、成膜したSiOF膜を各種ガス、例えば、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>などを用い、次に例示する条件でプラズマ処理を行った。

【0029】

低周波(350 [kHz]) : 0 [W/cm<sup>2</sup>]

高周波(13.56 [MHz]) : 2.4 [W/cm<sup>2</sup>]

各種ガスの流量 : 300 [sccm]

圧力 : 5.0 [Torr]

プレート温度 : 400 [°C]

処理時間 : 1 [分]

【0030】前記のようにしてプラズマ処理を行ったSiOF膜から放出されるフッ素の量を調べたので、その結果について、他の例と比較して説明する。

【0031】SiOF膜から放出されるフッ素の量は、脱ガス分析装置(TDS)を用いて測定した。TDSは、試料を真空容器内に配置し、ランプ加熱して試料の昇温を行いながら、試料中から放出される分子や原子の特定及び定量を行う分析装置である。

【0032】図2はSiOF膜中から放出されるフッ素※50

\*での働きをしている。

【0022】シャワー・ヘッド5に於いては、気化したTEOS及びC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガス及びO<sub>2</sub>ガスが混合され、その混合物ガスは図示矢印のようにウエハ15に向かって噴射されることに依ってSiOF膜の成膜が行われる。

【0023】この際、勿論、シャワー・ヘッド5とウエハ15との間には、シャワー・ヘッド5に加えられている高周波エネルギー及び低周波エネルギーに依ってプラズマが現出されている。

【0024】SiOF膜の成膜が終了した後、反応室1内は前記同様に排気され、その後、タンク8或いは9、又は、その両方からプラズマ処理用ガスを供給してプラズマ処理を行う。

【0025】この場合、タンク8にはCO或いはNO<sub>2</sub>或いはO<sub>3</sub>などを、そして、タンク9にはN<sub>2</sub>或いはN<sub>2</sub>O或いはCO<sub>2</sub>などをそれぞれ収容しておき、適宜に使い分けたり、混合するなどして用いることができ、また、必要に応じてタンクを増設するなどしても良い。

【0026】前記プラズマ成膜装置を用いてSiOF膜を成膜した場合の主要な条件を例示すると次の通りである。

【0027】

30※量を脱ガス分析装置に依って測定することで得られたデータを纏めた線図であり、縦軸にフッ素の脱ガス量(Torr)を、そして、横軸に温度(°C)をそれぞれ採っている。

【0033】図に於いて、実線はプラズマ処理を行わないSiOF膜の特性線、破線はO<sub>2</sub>雰囲気中で熱アニールしたSiOF膜の特性線、一点鎖線はO<sub>2</sub>プラズマ処理したSiOF膜の特性線をそれぞれ示している。

【0034】破線の特性線を得たSiOF膜の熱アニールは、温度450 [°C]、時間30 [分]の条件で行ったものであり、また、一点鎖線に見られる本発明実施例の場合は、勿論、前記した条件でプラズマ処理したものである。

【0035】図2に見られる結果から看取されるように、O<sub>2</sub>プラズマ処理したSiOF膜では、未処理のSiOF膜や熱アニールしたSiOF膜に比較し、放出されるフッ素の量は少ない。

【0036】即ち、O<sub>2</sub>プラズマ処理したSiOF膜から放出される全フッ素量は未処理のSiOF膜の約1/10であり、そして、O<sub>2</sub>雰囲気中で熱アニールしたSiOF膜から放出される全フッ素量は未処理のSiOF膜

(4)

特開平8-213386

5

と同程度である。

【0037】尚、本発明者等は、プラズマ処理を行うことでフッ素が放出されてしまい、TDS分析の際、フッ素の放出量が減少したのではないかと、懸念をもち、 $O_2$ プラズマ処理の前後に於けるSiOF膜中のフッ素量を赤外線吸収スペクトルに依るSi-F結合の吸収強度から調べたが、吸収強度の変化は見られなかった。従って、プラズマ処理を行ってもSiOF膜中に存在するフッ素の量は変化しないものと判断される。

【0038】図3は各種ガスを用いてプラズマ処理したSiOF膜中から放出されるフッ素量をTDSに依って測定することで得られたデータを経めた線図であり、縦軸にフッ素の脱ガス量[Torr]を、そして、横軸に温度[℃]をそれぞれ採ってある。

【0039】図に於いて、実線①はプラズマ処理を行わないSiOF膜の特性線、破線は $CO$ プラズマ処理したSiOF膜の特性線、一点鎖線は $CO_2$ プラズマ処理したSiOF膜の特性線、三点鎖線は $O_2$ プラズマ処理したSiOF膜の特性線、実線②は $N_2$ プラズマ処理したSiOF膜の特性線、二点鎖線は $N_2O$ プラズマ処理したSiOF膜の特性線、点線は $NO_2$ プラズマ処理したSiOF膜の特性線をそれぞれ示している。

【0040】何れのガスを用いてプラズマ処理したSiOF膜であっても、プラズマ処理していないSiOF膜に比較すると、フッ素量を減少していることが顕著に看取され、特に、 $N_2O$ や $N_2$ は効果的であることが明らかである。

【0041】本発明では、前記実施例に限定されることがなく、他に多くの改変を実現することが可能である。

【0042】例えば、実施例では、プラズマ成膜装置として平行平板型のものを用いたが、バレル型或いはECR(electron cyclotron resonance)型などを用いることができる。

【0043】また、実施例では、成膜後、直ちに成膜装置内でプラズマ処理を行ったが、必要あれば、成膜してから大気中に取り出し、その後、プラズマ処理を行っても、前記同様の良い結果を得ることが可能である。

【0044】更にまた、SiOF膜の成膜用ソース・ガスとしてTEOS、 $O_2$ 、 $C_2F_6$ を用いたが、他のソース・ガスを用いて成膜したSiOF膜に対して本発明に依るプラズマ処理を施すことも可能である。

【0045】

【発明の効果】本発明に依る半導体装置の製造方法に於いては、化学気相堆積法を適用することに依って基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を成膜し、その後、該フッ

6

素含有シリコン酸化膜を $O_2$ 、 $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $O_3$ 、 $N_2O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ のうち少なくとも一種以上をガスを用いたプラズマ雰囲気中に曝すようにしている。

【0046】前記構成を採ることに依り、フッ素含有シリコン酸化膜の成膜後、熱処理を加えても、膜中からフッ素が放出されることはなくなり、安定な膜を維持することが可能となるので、フッ素に依って、例えばトランジスタの特性が劣化したり、或いは、Alなどの金属からなる電極・配線が腐食されるなどの虞はなくなり、多層配線を形成する際に適用して好適であって、フッ素含有シリコン酸化膜の誘電率が低い旨の利点を何らのリスクを伴うことなく享受することができ、半導体装置の高速化や信頼性の向上に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施して改良されたSiOF膜を成長させるのに用いたプラズマ成膜装置の要部説明図である。

【図2】SiOF膜中から放出されるフッ素量をTDSに依って測定することで得られたデータを経めた線図である。

【図3】各種ガスを用いてプラズマ処理したSiOF膜中から放出されるフッ素量をTDSに依って測定することで得られたデータを経めた線図である。

【符号の説明】

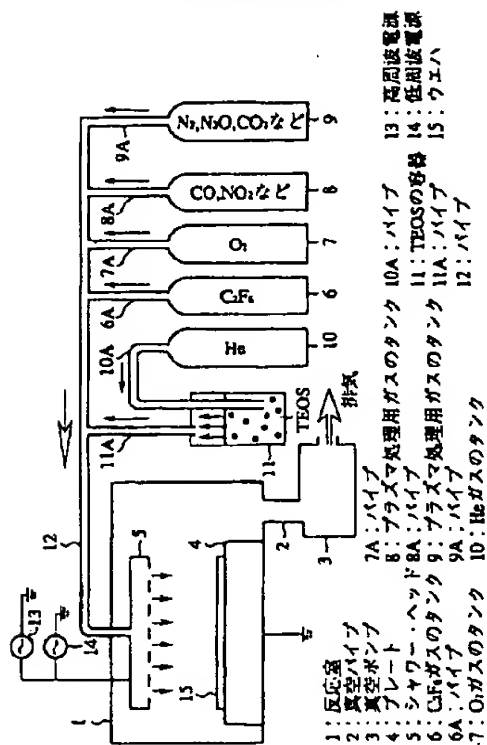
- 1 反応室
- 2 真空パイプ
- 3 真空ポンプ
- 4 プレート
- 5 シャワー・ヘッド
- 6 フッ素源である例えば $C_2F_6$ ガスのタンク
- 6A パイプ
- 7  $O_2$ ガスのタンク
- 7A パイプ
- 8 成膜後のプラズマ処理用ガスのタンク
- 8A パイプ
- 9 成膜後のプラズマ処理用ガスのタンク
- 9A パイプ
- 10 Heガスのタンク
- 10A パイプ
- 11 テトラエトキシシラン(TEOS)の容器
- 11A パイプ
- 12 パイプ
- 13 高周波電源
- 14 低周波電源
- 15 ウエハ

(5)

特開平8-213386

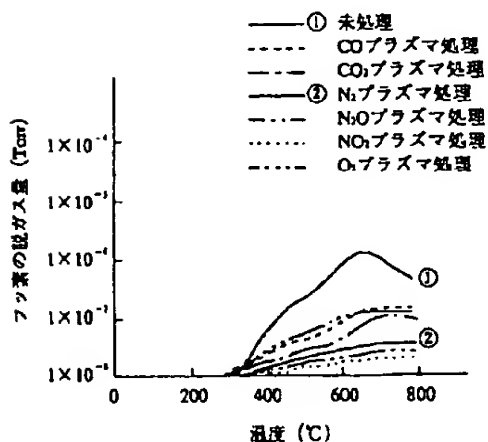
【図1】

プラズマ成膜装置の要部説明図



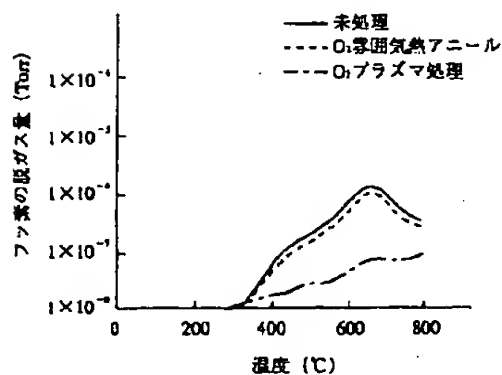
【図3】

SiOF膜から放出されるフッ素量を示す線図



【図2】

SiOF膜から放出されるフッ素量を示す線図





(6)

特開平8-213386

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/768